

# 添加物对土壤提取液中铜、镉生物毒性的影响

吴留松 顾宗谦 谢思琴 周德智

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本文着重讨论添加物紫云英、 $\text{CaCO}_3$ 、膨润土对土壤提取液中 Cu、Cd 的降毒效应及其金属形态的影响。测试结果表明, 添加  $\text{CaCO}_3$  对降低红壤水溶态 Cu、Cd 和  $0.1\text{mol/L}$  HCl 可提取态 Cu、Cd 含量及其毒性具有非凡的功能, 并能使红壤中可溶态、交换态 Cu、Cd 明显向有机态、铁锰氧化物包被态和硫化物 Cu、Cd 转化。换言之,  $\text{CaCO}_3$  能使红壤中有效态金属向迟效态和无效态金属转化, 致使其水、酸浸提液中 Cu、Cd 毒性被消除。

**关键词** 添加物, 生物毒性, 重金属, 金属形态

土壤中重金属的化学形态和行为的研究报道甚多。在 Kakuzo Kijagishi Ichiro Yamane<sup>[6]</sup>1981 年编著的《日本水稻土的重金属污染》一书中曾作了专题讨论。Elliott<sup>[7]</sup> 等证明无论矿质土还是腐殖土, 在酸性条件下, 土壤对 Cu 的吸附力均高于 Cd, 增加土壤有机质能阻滞 Cu 和 Cd 的迁移能力, 降低植物对 Cu、Cd 的吸收。Lagerwerff<sup>[10]</sup> 等在研究  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  处理的三种不同土壤对 Cd 吸附影响中, 发现添加  $\text{Ca}^{2+}$  的土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附作用通常大于  $\text{Al}^{3+}$  处理的土壤。Andersson 和 Nilsson<sup>[11]</sup> 发现, 当土壤 pH 随着  $\text{CaCO}_3$  添加量增加时, 饲料油菜对 Cd 的吸收量减少, 他们把使用石灰对 Cd 吸附的影响归因于  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子之间在根表面竞争的结果。更多的报道是关于土壤中各种金属形态的提取和它们之间的相互关系<sup>[8,9]</sup>。

然而, 迄今为止, 人们尚未就不同添加物对土壤添加金属的降毒效应及其金属形态的影响进行必要的讨论。本文运用发光细菌生物毒性的测试<sup>[1,4,5]</sup> 和化学测定相结合的手段, 就上述问题进行初步探讨。

## 一、材料和方法

### (一) 供试材料

1. 供试土壤: 采用未受 Cu、Cd 污染的非耕作土壤——红壤和黄棕壤 (分别采自江西刘家站和南京下蜀镇)。均为 0—20cm 表土, 风干过 20 目筛。
2. 添加物:  $\text{CaCO}_3$ , 紫云英和膨润土。
3. 供试金属:  $\text{Cu}(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Cd}(\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ 。

### (二) 试验和方法

1. 试验处理 分别称取各内含 1%, 2% 紫云英、 $\text{CaCO}_3$  和膨润土的红壤、黄棕壤 40g (紫云英

须经预处理：将其按 1% 和 2% 的添加量分别与红壤和黄棕壤混匀，加水至含水量达 35%，室温下降解 90 天，风干过 20 目筛，分别放入 100ml (塑料离心管中)，然后再分别投加 400、200、0 ( $\mu\text{g/g}$  土) 的金属 Cu 溶液和 100、50、0 ( $\mu\text{g/g}$  土) 的金属 Cd 溶液。投加的金属溶液使土壤含水量达 35%。同时以不加添加物而只加相应浓度的 Cu、Cd 的红壤、黄棕壤为对照 (土 CK)，所有处理均重复三次，塑料离心管中垫以塑料薄膜，加盖 (防水分损失)，室温下平衡吸附 30 天，风干后作为待测土样。

2. 测定方法 (1) 水、酸浸提液的生物毒性测定：取二份重复待测土样，分别加入水和 0.1 mol/L HCl 40ml，往复振荡 1 小时，离心 15 分钟 (4000 转/分)，用稀释一倍法测定 T，菌发光度<sup>[10]</sup>。(2) 土壤中 Cu、Cd 形态的测定：称待测土样 (土过 60 目筛) 1g，放入 25ml 的塑料离心管中，按连续分离法<sup>[11]</sup>分别提取 Cu、Cd 的水溶态、交换态、有机态、铁锰氧化物包被态和硫化物态，用 P.E.380 型原子吸收分光光度计测定水、酸浸提液中 Cu、Cd 及其五种形态的含量。

## 二、结果和讨论

### (一) 添加 $\text{CaCO}_3$ 、紫云英、膨润土对土壤水溶态 Cu、Cd 含量及其毒性的影响

由表 1 可见，黄棕壤截然不同于红壤，由于黄棕壤本身对 Cu、Cd 阳离子具有强烈吸

表 1 不同添加物对土壤中水溶态 Cu 和 Cd 含量及其毒性的影响

Table 1 The effects of various additives on the contents of water-soluble Cu and Cd in soils and their toxicities

土壤类型 Soil type	添加物 Additives	添加量 <sup>1)</sup> Dosage (%)	金属添加量 ( $\mu\text{g/g}$ 土) Dosage of metal added ( $\mu\text{g/g}$ soil)								
			$\text{Cu}_{100}$		$\text{Cu}_{100}$		$\text{Cd}_{100}$		$\text{Cd}_{100}$		0
			C $\mu\text{g/g}$ 土	IH T%	C $\mu\text{g/g}$ 土	IH T%	C $\mu\text{g/g}$ 土	IH T%	C $\mu\text{g/g}$ 土	IH T%	IH T%
红壤 Red soil	$\text{CaCO}_3$	1	0.02	-9.80	0.11	4.90	0.05	-4.00	0.09	-26.5	-0.70
		2	0.14	-26.0	0.10	-17.8	0.03	-8.40	0.10	-3.10	-6.30
	紫云英	1	29.7	100.0	1.25	100.0	1.87	3.60	1.05	-6.60	-25.7
		2	3.82	100.0	0.91	42.3	1.28	89.6	1.06	-21.8	-7.40
	膨润土	1	35.7	99.6	9.58	59.4	5.32	-24.3	1.90	-18.7	-6.80
		2	30.2	99.4	7.25	30.7	3.66	-24.3	1.32	-35.4	-20.9
土 CK			50.7	99.5	10.3	86.9	6.60	29.4	3.25	4.20	-5.40
黄棕壤 Yellow brown soil	$\text{CaCO}_3$	1	0.05	-5.20	0.04	7.20	0.05	-6.70	0.07	-13.6	-1.60
		2	0.04	-3.90	0.04	14.3	0.05	14.4	0.15	-9.50	-6.90
	紫云英	1	0.30	-11.3	0.24	0.20	0.11	3.20	0.15	7.50	-15.9
		2	0.47	-13.3	0.36	-2.50	0.10	2.70	0.04	-3.20	-11.2
	膨润土	1	0.27	-86.3	0.10	-48.2	0.32	9.80	0.13	-8.90	-17.4
		2	0.08	-35.8	0.10	-18.1	0.23	-30.0	0.12	-22.3	-11.4
土 CK			0.12	-4.60	0.06	-25.3	0.28	11.2	0.15	-2.90	-8.40

C 为水溶态 Cu、Cd 含量，IH 为抑制发光度。

1) 添加量：添加物占总量的百分数。

附作用<sup>[2,3]</sup>致使其水提液 Cu、Cd 含量极低,水提液基本上显示无毒,因而再添加三种添加物对水溶态 Cu、Cd 含量及其毒性作用不大。

但添加物对红壤中水溶态 Cu、Cd 含量及其毒性呈现出不同的影响,分述如下:

1. 在三种添加物中, CaCO<sub>3</sub> 对降低红壤中水溶态 Cu、Cd 含量及其毒性具有显著的作用。投加 Cu、Cd 的红壤,再添加 1% 或 2% CaCO<sub>3</sub> 时,它们的水提液 Cu、Cd 含量分别降至 Cu 0.14 μg/g 土, Cd 0.10 μg/g 土以下,其水提液的 T<sub>3</sub> 菌抑制发光度 (T%) 接近于零,甚至为负值(即发光度超过 100%,显示对该菌有刺激作用),而 CK 土样水提液 Cu、Cd 含量分别为 50.7 μg/g 土, 6.6 μg/g 土,其抑制发光度 (T%) 相应为 99.5%, 29.4%。这表明,添加 CaCO<sub>3</sub> 的红壤水提液毒性随着水溶态 Cu、Cd 含量的显著降低而被消除。

表 2 不同添加物对土壤中 0.1molHCl 可提取 Cu、Cd 含量及其毒性的影响

Table 2 The effects of various additives on the contents of Cu and Cd extracted with 0.1 mol HCl and their toxicities

土壤类型 Soil type	添加物 Additives	添加量 <sup>1)</sup> Dosage (%)	金属添加量(μg/g 土) Dosage of metal added (μg/g soil)								
			Cu <sub>100</sub>		Cu <sub>200</sub>		Cd <sub>100</sub>		Cd <sub>50</sub>		0
			C μg/g 土	IH T%	C μg/g 土	IH T%	C μg/μ 土	IH T%	C μg/g 土	IH T%	IH T%
红壤 Red soil	CaCO <sub>3</sub>	1	0.26	-36.4	0.09	-34.6	3.30	-61.5	1.11	-15.7	-47.7
		2	0.15	-30.6	0.14	-46.5	1.63	-37.7	1.12	-29.1	-50.0
	紫云英	1	47.2	100.0	41.7	99.8	61.8	53.0	16.7	35.7	17.1
		2	48.9	100.0	43.3	100.0	87.4	100.0	42.6	59.7	19.4
	膨润土	1	49.5	98.3	46.0	93.6	38.2	58.6	0.26	39.3	18.6
		2	48.8	96.9	38.6	67.4	76.3	57.2	41.4	25.2	19.3
	土CK		49.8	92.0	45.2	84.3	89.1	31.7	40.2	12.9	14.7
	黄棕壤 Yellow brown soil	CaCO <sub>3</sub>	1	0.35	-27.4	0.13	-34.1	3.73	-46.9	2.31	-43.3
2			0.32	-47.0	0.22	-33.4	2.41	-32.6	0.56	-50.9	-50.9
紫云英		1	39.1	97.8	23.8	84.7	46.6	-3.50	26.2	-21.4	-5.00
		2	41.5	92.3	17.1	77.7	54.7	2.20	26.8	1.60	-6.40
膨润土		1	45.8	100.0	33.8	100.0	64.3	45.4	28.8	20.8	6.50
		2	45.7	100.0	29.8	95.0	62.3	47.0	27.2	16.3	4.40
土CK			46.0	95.0	29.0	82.4	61.7	16.3	30.6	11.4	-8.40

C 为 0.1mol HCl 可提取 Cu、Cd 含量, IH 为抑制发光度;

1) 添加量: 添加物占总量的百分数。

2. 含 2% 紫云英的红壤投加 Cu 200 μg/g 土 和含 1%、2% 紫云英红壤投加 Cd 50 μg/g 土 的处理与 CK 土样相比,其水提液毒性随水溶态 Cu、Cd 含量的降低呈下降趋势(表 2),然而,含 1%、2% 紫云英的红壤投加其它 Cu、Cd 浓度处理与 CK 土样相比,虽然它们的水溶态 Cu、Cd 含量也明显降低,但其水提液毒性不但没有降低反而有所增强,原因可能与紫云英未完全腐殖化,生成了一些有毒还原性物质有关。

3. 膨润土对降低红壤中水溶态 Cu、Cd 含量及其毒性具有一定的作用(表 1), 添加膨润土红壤的水提液毒性随水溶态 Cu、Cd 含量的减少而降低。其中添加 Cd 的红壤水提液, 所测毒性显示无毒。

(二) 添加 CaCO<sub>3</sub>、紫云英、膨润土对土壤中 0.1mol/L HCl 可提取态 Cu、Cd 含量及其毒性的影响

1. 添加 CaCO<sub>3</sub> 对降低红壤、黄棕壤中有效 Cu、Cd 含量及其毒性显示出非凡的功能(表 2)。加入 CaCO<sub>3</sub> 可使红壤有效 Cu、Cd 分别降至 0.26μg/g 土 和 3.30μg/g 土; 黄棕壤有效 Cu、Cd 分别降至 0.35μg/g 土和 3.73μg/g 土以下。由于酸提液有效金属含量低, 因而其抑制发光度 (T%) 均为负值。而红壤 CK 土样有效 Cu 为 49.8μg/g 土, 有效 Cd 为 89.1μg/g 土, 因而其对应抑制发光度 (T%) 分别为 92% 和 31.7%; 黄棕壤 CK 土样有效 Cu 为 46.0μg/g 土, 有效 Cd 为 61.7μg/g 土, 其对应抑制发光度 (T%) 分别为 95% 和 16.3%, 上述结果表明, 添加 CaCO<sub>3</sub> 的红壤、黄棕壤酸提液毒性随其有效 Cu、Cd 含量的显著降低而被消除。

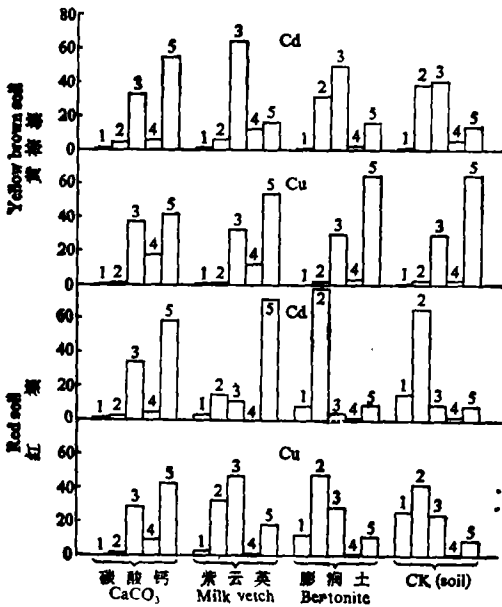
2. 试验结果表明(表 2), 紫云英对降低红壤 0.1mol/L HCl 可提取态 Cu、Cd 含量作用不大, 而且, 其有效态 Cu、Cd 含量反而随紫云英添加量的增加而增加, 毒性随之也有增强的趋势, 这是一个有待探讨的问题。

3. 添加膨润土对降低红壤、黄棕壤有效 Cu、Cd 含量及其毒性作用不明显。

综上所述, 三种添加物对红壤水溶态 Cu、Cd 和红壤、黄棕壤中酸提液有效 Cu、Cd 含量及其毒性(平均值)的影响序列为: CaCO<sub>3</sub> > 膨润土 ≈ 紫云英。

(三) CaCO<sub>3</sub>、紫云英、膨润土对土壤中 Cu、Cd 的五种金属形态的影响(图 1)

1. 添加 CaCO<sub>3</sub> 无论对红壤中的 Cu 形态或是 Cd 形态的影响, 均显示相同作用和同一规律。即能使红壤中可溶态、交换态 Cu 百分比由 CK 土样的 25.5%, 41.7% 分别降至处理土样的 0.00% 和 1.00%, 而其可溶态、交换态 Cd 百分比也由 CK 土样的 15.2%, 66.3% 分别降至处理土样的 1.24%, 2.22%。与此相反, Cu 的有机态, 铁锰氧化物包被态、硫化物态百分比由 CK 土样的 23.7%, 0.19% 和 9.00% 分别上升至处理土样的 48.7%, 7.80% 和 42.5%。而这三种形态的 Cd 百分比也由 CK 土样的 9.07%, 1.61% 和 7.80% 分别上升至处理



金属添加量: Cu-400μg/g 土, Cd-100μg/g 土  
 1. 可溶态, 2. 交换态, 3. 有机态, 4. 铁锰氧化物包被态, 5. 硫化物。纵坐标——占总量的百分数, 横坐标——添加物  
 图 1 不同添加物对土壤中 Cu、Cd 形态百分比的影响  
 Fig. 1 The effects of various additives on the percentages of Cu and Cd forms in soils

土样的 23.7%, 0.19% 和 9.00% 分别上升至处理土样的 48.7%, 7.80% 和 42.5%。而这三种形态的 Cd 百分比也由 CK 土样的 9.07%, 1.61% 和 7.80% 分别上升至处理

土样的 33.7%, 4.24% 和 58.6%。由此表明,  $\text{CaCO}_3$  能使红壤中可溶态、交换态 Cu、Cd 明显向有机态、铁锰氧化物包被态和硫化物 Cu、Cd 转化。换言之,  $\text{CaCO}_3$  能使红壤中有效态金属向迟效态和无效态金属转化。

就黄棕壤而言, 由于其理化性质与红壤有很大差异, 其 CK 土样可溶态、交换态 Cu 本身就很低, 因而加  $\text{CaCO}_3$  对该土壤中这二种形态百分比影响不明显。

$\text{CaCO}_3$  对黄棕壤中可溶态 Cd 与可溶态 Cu 一样无影响。然而,  $\text{CaCO}_3$  却能使交换态, 有机态 Cd 由 CK 土样的 39.3%、40.6% 分别下降为处理土样的 5.17 和 33.3%, 而包被态 Cd 百分比比较 CK 土样稍有升高, 硫化物 Cd 则由 CK 土样的 13.9% 明显上升为处理土样的 54.6%。由此表明,  $\text{CaCO}_3$  具有使黄棕壤中有效态 Cd 向迟效态和无效态 Cd 转化的可能性。

2. 添加紫云英能使红壤中水溶态、交换态, 尤其水溶态 Cu 百分比明显低于 CK 土样, 而有机态、包被态、硫化物 Cu 百分比比较 CK 土样均有不同程度的升高。这表明, 紫云英能使红壤中水溶态、交换态 Cu 向有机态、铁锰氧化物包被态和硫化物 Cu 转化的趋势, 即从有机态 Cu 向迟效态和无效态 Cu 转化的可能性。

紫云英对红壤中 Cd 形态的影响基本与 Cu 形态变化相似。

就黄棕壤而言, 添加紫云英所呈现的五种 Cu 形态变化规律与 CK 土样相一致, 这说明, 紫云英对黄棕壤中 Cu 形态应无影响。然而, 紫云英对黄棕壤中 Cd 形态有一定的影响, 能使交换态 Cd 百分比明显低于 CK 土样, 而有机态、包被态、硫化物态 Cd 百分比却分别高于 CK 土样。这表明, 紫云英也能使黄棕壤中交换态 Cd 向有机态、铁锰氧化物包被态和硫化物 Cd 转化。

需要说明, 紫云英能使红壤中有效态 Cu、Cd 向迟效态和无效态 Cu、Cd 转化的结果与前述红壤 0.1mol/L HCl 提取液中 Cu、Cd 浓度及毒性的结果不一致, 此在于迄今学者们还不能确定 0.1mol/L HCl 所提取的金属究竟应包括哪几种金属形态? 因而二者结果无对比意义。

3. 添加膨润土对红壤、黄棕壤中 Cu、Cd 形态均无影响。这就验证了前面所述的膨润土对降低红壤、黄棕壤中有效态 Cu、Cd 含量及其毒性作用不明显的论断。

### 参 考 文 献

- [1] 顾宗灏等, 1983: 用生物发光光度计测定污染水体生物毒性。环境科学, 4(5): 30 页。
- [2] 夏增禄主编, 1989: 土壤容量化学。46 页, 气象出版社。
- [3] 吴留松等, 1991: 影响土壤重金属生物毒性的若干因子。环境科学, 12(3): 12 页。
- [4] Gabrielioton and Bornardj, Dutka, 1986; Toxicity testing using microorganisms. 1:57, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [5] Bulich, A. A., 1982; Apractical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic sample. Process Biochem., 17:45.
- [6] Iimura, K., 1981: Chemical of forms and behavior of heavy metals in soils. In Yamane, K. K. I. (ed) Heavy metal pollution in soils of Japan. Japan Sci. Soc. Press, Toky.
- [7] Elliott, H. A., Liberati, M. R. and Huang, C. P., 1986; Competitive adsorption of heavy metal by soil. J. Environ. Qual. 15:214.
- [8] Shuman, L. M., 1988: Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. Soil Science, 146(3):192.
- [9] Miller, M. P. et al., 1983; Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soil of industrial north-

- western Indiana. *J. Environ. Qual.* 12:29.
- [10] Lagerwerff, J. V. and Browess, D. L., 1972; Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soil treated with chloride of aluminium, calcium and sodium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36:734.
- [11] Andersson, A. and Nilsson, K. O., 1974; Influence of lime and soil pH on Cd availability to plants. *Am. Bio.* 3:198.

## EFFECTS OF ADDITIVES ON THE BIOLOGICAL TOXICITIES OF COPPER AND CADMIUM IN SOIL EXTRACTS

Wu Liusong Gu Zonglian, Xie Siqin and Zhou Dezhi

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

### Summary

The effect of additives including milk vetch,  $\text{CaCO}_3$  and bentonite on the toxicities of copper and cadmium in soil extracts and their forms were emphatically discussed in the present paper. The experimental results demonstrated that of the three additives,  $\text{CaCO}_3$  showed an extraordinary ability to lower the contents of water-soluble Cu and Cd and extractable Cu and Cd with 0.1 mol/L HCl extractant as well as their toxicities in red soil, and it could make the Cu and Cd in red soil transform obviously from water-soluble and exchangeable forms into organic, Fe- and Mn-oxides occluded and sulphide forms. In other words,  $\text{CaCO}_3$  could change the available forms of metals into slowly available and unavailable forms, resulting in the elimination of the toxicities of Cu and Cd in water and acid extraction solutions.

**Key words** Additives, Biotoxicity, Heavy metal, Metal forms